

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-289607

(43)Date of publication of application : 29.11.1990

(51)Int.Cl.

C08F299/02
G03F 7/004

(21)Application number : 01-263511

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 09.10.1989

(72)Inventor : IZEKI TAKAYUKI

KUSHI KENJI

INUKAI KENICHI

FUJIMOTO YASUYUKI

(30)Priority

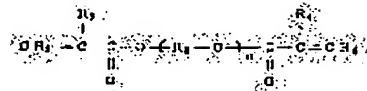
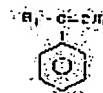
Priority number : 64 28662 Priority date : 09.02.1989 Priority country : JP

(54) CROSSLINKING, HARDENING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject resin composition capable of being developed with an alkali aqueous solution and useful for photoresists, etc., by comprising a copolymer of methacrylic acid, styrene, methyl acrylate, methyl methacrylate, etc., a crosslinkable monomer and a photo-polymerization.

CONSTITUTION: The objective resin composition comprises (A) 40-70 pts.wt. of a thermoplastic polymer for binders, prepared by copolymerizing 15-35wt.% of the first polymerizable substance such as an α,β -3-15C unsaturated carboxyl group-containing monomer, 2-25wt.% of the second polymerizable substance such as a compound of formula I (R1 is H, 1-6C alkyl, etc.) or a ring-substituted derivative thereof, 10-40wt.% of the third polymerizable substance such as a 1-8C alkyl acrylate or a 2-8C hydroxyalkyl acrylate and 30-65wt.% of the fourth polymerizable substance such as a 1-8C alkyl methacrylate or a 2-8C hydroxyalkyl methacrylate, (B) 25-50 pts.wt. of crosslinkable monomers containing 51-100wt.% of a compound of formula II (R2 is 3-6C alkylene; R3 and R4 are H or CH3; n is 5-9) and (C) 0-10 pts.wt. of a photopolymerization initiator.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平2-289607

⑤ Int. Cl.⁵C 08 F 299/02
G 03 F 7/004

識別記号

MRS
5 1 2

庁内整理番号

7445-4 J
7124-2 H

④ 公開 平成2年(1990)11月29日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全13頁)

⑭ 発明の名称 架橋硬化型樹脂組成物

⑯ 特 願 平1-263511

⑰ 出 願 平1(1989)10月9日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)2月9日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-28662

㉑ 発 明 者 井 関 隆 幸 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央
研究所内

㉒ 発 明 者 串 憲 治 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央
研究所内

㉓ 発 明 者 犬 飼 健 一 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央
研究所内

㉔ 発 明 者 藤 本 保 之 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央
研究所内

㉕ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

明 細 書

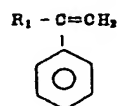
1. 発明の名称

架橋硬化型樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) 3～15個の炭素原子を有する α 、 β -不飽和カルボキシル基含有単量体の1種またはそれ以上の化合物から成る第1重合性物質15～35重量%、

一般式〔I〕



〔I〕

(式中 R_1 はH、1～6個の炭素原子を有するアルキル基またはハロゲン原子である)

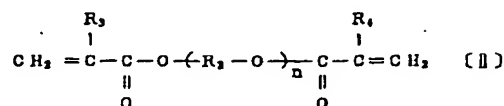
で示される化合物およびその環置換誘導体より成る群から選ばれる1種またはそれ以上の化合物から成る第2重合性物質2～25重量%、

アルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルアクリレートおよびヒドロキシ

アルキル基が2～8個の炭素原子を有するヒドロキシアルキルアクリレートより成る群から選ばれる1種またはそれ以上の化合物から成る第3重合性物質10～40重量%、

アルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルメタクリレートおよびヒドロキシアルキル基が2～8個の炭素原子を有するヒドロキシアルキルメタクリレートより成る群から選ばれる1種またはそれ以上の化合物から成る第4重合性物質30～65重量%を共重合して成るバインダー用熱可塑性重合体40～70重量部、

(b) 一般式〔II〕



(式中 R_2 は炭素原子数3～6個のアルキレン基であり、 R_3 および R_4 はHまたは OH であり、 n は5～9になるような正の整

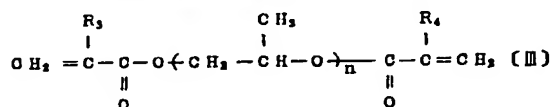
数である)

で示される化合物を51~100重量%含有する1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体25~50重量部、

および

(c) 光重合開始剤0~10重量部なる範囲で総量100重量部となるように組合せた架橋硬化型樹脂組成物。

2 1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体(b)が一般式(Ⅲ)



(式中R₃およびR₄はHまたはCH₃であり、

nは5~9になるような正の整数である)で示される化合物を51~100重量%含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の架橋硬化型樹脂組成物。

3 一般式(Ⅲ)で示される化合物のオキシプロ

光部をアルカリ水溶液によつて現像除去するアルカリ現像型とが知られているが、環境への影響および製造コストの有利さからアルカリ現像型のドライフィルムレジストが主流になりつつある。

保護フィルムと支持フィルムとを有するアルカリ現像型ドライフィルムレジストの使用法はまず、該ドライフィルムレジストより保護フィルムを剥離しながら光重合性樹脂面を銅張積層板に熱にてラミネートし、次いでレジストフィルムの支持フィルム面にフォトツールを密着させ要硬化部を紫外線等で露光硬化させる。次いで支持フィルムを剥がした後炭酸ナトリウムなどの弱アルカリ水溶液により未露光部を現像除去しレジストの回路パターンを得る。この後、銅スルーホール法の場合には、銅表面をエッチングした後、水酸化ナトリウムなどの強アルカリ水溶液によつて硬化レジストを剥離させ、プリント配線板を得る。また、半田スルーホール法の場合には、銅めつきおよび半田めつきを施

ビレン繰返し単位数がn=7であることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の架橋硬化型樹脂組成物。

4 テトラゾールまたはその誘導体を(a)+(b)+(c)100重量部に対して0005~5重量部含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項および第3項に記載の架橋硬化型樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明はアルカリ性水溶液によつて現像可能な光重合性又は放射線重合性樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

近年プリント配線板作製用フォトレジストとして光重合性樹脂層を支持フィルムと保護フィルムとでサンドイッチ状にはさんだ構造のいわゆるドライフィルムレジストが広く使用されている。光重合性樹脂層としては未露光部を塩基系有機溶剤で現像除去する溶剤現像型と、未露

した後、硬化レジストを強アルカリ水溶液で剥離し、さらに露出した銅をエッチングすることによりプリント配線板を得る。

上記工程中、ドライフィルムレジストは、エッチングレジストあるいはめつきレジストとして十分な耐性を有していなければならないことは当然のことであり、これまでは主にこのような耐性を向上させる為に種々の検討が成されてきた。

しかしながら従来のアルカリ現像型ドライフィルムレジストには硬化レジストを強アルカリ水溶液によつて剥離させるのに必要な時間(剥離時間)が長いという欠点を有しているものが多かつた。剥離時間が長いと基板の銅表面がアルカリによつて酸化、変色しその後のエッチングなどの工程に悪影響を与えるだけでなく、半田スルーホール法の場合には、半田が強アルカリ水溶液によつて溶解するため、エッチング工程中にパターンの細りや断線が生じたり、フューズングができなくなることがあつた。

一方、従来のアルカリ現像型ドライフィルムレジストの中で剥離時間が短いものは、強アルカリ性の剥離液によつて剥離した硬化レジスト剥離片が、その剥離液に溶解しやすいという欠点を有していた。硬化レジスト剥離片が剥離液に溶解しやすいと、剥離片が剥離槽中に滞留している間に容易に膨潤してゲル状となり、このゲル状物が剥離片を回収するために剥離機に設けられたフィルターを目を頻繁に詰まらせる。その結果剥離液の循環量が減少して硬化レジストの剥離ができなくなつたり、剥離液が剥離槽からオーバーフローし、槽の周囲を汚染することがあつた。

さらに従来のアルカリ現像型ドライフィルムレジストの中で剥離時間が短いものは、強アルカリ性の剥離液によつて剥離した硬化レジスト剥離片のサイズが大きすぎる。あるいは小さすぎるといふ欠点を有していた。剥離片が大きすぎると($>45\mu\text{m}$ 角)、その剥離片が自動剥離機の搬送ローラーにからみつき装置のトラブ

ルを引き起こすことがあつた。このため特開昭64-10235号公報では特定の架橋性モノマーを使用することにより、剥離片のサイズを細片化する試みが成されているが、剥離片が微細であると($<2\mu\text{m}$ 角)、剥離機に設けられた剥離片回収用のフィルターのメッシュを通り抜けやすくなるので、剥離片が液循環ポンプやスプレーノズル内にまで入り込み、剥離液の循環を阻害したり、除去されずに剥離液中に長時間滞留する剥離片により剥離液の劣化が急速に進んだり、剥離片が溶解し、頻繁に液交換をしなければならなかつた。

このように従来のドライフィルムレジストでは、短い剥離時間、適当な剥離片のサイズおよび剥離片の剥離液への非溶解性を同時に満足させることはできなかつた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、上記欠点を克服し剥離時間が短かく、剥離片が適当なサイズになり、かつ剥離片が剥離液に容易に溶解しないアルカリ現

像型光重合性又は放射線重合型の架橋性樹脂組成物を提供することにある。

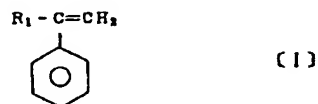
(問題を解決するための手段)

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、次のような光重合性樹脂組成物を使用することによってこれらの目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至つた。

即ち本発明は、

- (a) 3～15個の炭素原子を有する α 、 β -不飽和カルボキシル基含有単量体の1種またはそれ以上の化合物から成る第1重合性物質15～35重量%

一般式〔I〕



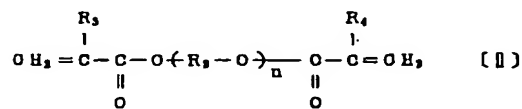
(式中 R_1 はH、1～6個の炭素原子を有するアルキル基またはハロゲン原子である)で示される化合物およびその環置換誘導体より成る群から選ばれる1種またはそれ以上の

化合物から成る第2重合性物質2～25重量%

アルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルアクリレートおよびヒドロキシアルキル基が2～8個の炭素原子を有するヒドロキシアルキルアクリレートより成る群から選ばれる1種またはそれ以上の化合物から成る第3重合性物質10～40重量%

アルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルメタクリレートおよびヒドロキシアルキル基が2～8個の炭素原子を有するヒドロキシアルキルメタクリレートより成る群から選ばれる1種またはそれ以上の化合物から成る第4重合性物質30～65重量%を共重合して成るバインダー用熱可塑性重合体40～70重量部、

- (b) 一般式〔II〕



(式中 R_1 は炭素原子数 3 ~ 6 個のアルキレン基であり、 R_2 および R_3 は H または CH_3 であり、 n は 5 ~ 9 になるような正の整数である)

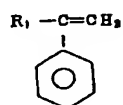
で示される化合物を 51 ~ 100 重量% 含有する 1 分子中に 1 個以上のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体 25 ~ 50 重量部

および

(c) 光重合開始剤 0 ~ 10 重量部なる範囲で総量 100 重量部となるように組合せた架橋硬化型樹脂組成物

にある。

本発明の架橋性樹脂組成物を構成するバインダー用熱可塑性重合体中には、炭酸ナトリウム等のアルカリ希薄水溶液で現像できるよう、3 ~ 15 個の炭素原子を有する α 、 β -不飽和カルボキシル基含有単量体の 1 種またはそれ以上を第 1 重合性物質として 15 ~ 35 重量% なる割合で共重合させることが必要である。使用し得るこのカルボン酸型単量体の例としては、アク



(1)

(式中 R_1 は H、1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキル基またはハロゲン原子である)

で示される化合物である。該物質のベンゼン環は、ニトロ基、アルコキシ基、アシル基、カルボキシル基、スルホン基、ヒドロキシル基またはハロゲン等の官能基で置換されていてもよく、ベンゼン核の置換残基は 1 ~ 5 の範囲であつてよい。好ましい置換基は、メチルまたはエチル基等の単一のアルキル基である。これらの化合物のうち最も好ましい化合物はスチレンである。これらの第 2 の重合性成分は、バインダー用熱可塑性共重合体中 2 ~ 25 重量%、好ましくは 3 ~ 20 重量% の範囲となるように共重合させることが必要である。該成分の共重合量が 2 重量% 未満のものでは優れた耐薬品性、特に耐めつき性を備えたレジスト材を得ることができず、逆に該成分が 25 重量% を越えたもの

リル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、ソルビン酸、イタコン酸、プロピオール酸、マレイン酸およびフマル酸などがあり、またこれらの半エステル類あるいは無水物も使用可能である。これらのうち最も好ましい化合物はアクリル酸とメタクリル酸である。これらのカルボン酸型成分は、共重合体中の含有量が 15 ~ 35 重量%、好ましくは 18 ~ 30 重量% の範囲となるように用いることが望ましい。共重合体中のカルボン酸成分含有量が 15 重量% 未満のものはアルカリ水溶液によつて現像ができないかまたは現像時間が長くなりすぎで解像度の低下を引き起こす。一方該カルボン酸の共重合量が 35 重量% を越えたものは、その現像時間が極めて短くなりすぎ、高解像度パターンを得るには現像コントロールが困難となり、また硬化部の耐水性も低下する。

バインダー樹脂中に共重合させる第 2 重合性物質は、一般式 (1)

では得られるドライフィルムレジストのレジスト樹脂層が硬すぎて基板上のレジストが剥離を起こしやすくなり、また現像や剥離に要する時間が長くなる。

バインダー樹脂中に含有され得る第 3 重合性物質は、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよび炭素原子数 2 ~ 8 のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキルアクリレートである。これらの化合物の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、180- n -プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、 t -ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。これらの化合物のうち最も好ましい化合物は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -ブチルアクリレートおよび 2-エチルヘキシルアクリレートである。これらアクリレート

型成分は、本発明の光重合性又は放射線硬化型樹脂組成物に適度な柔軟性を付与するため、バインダー用熱可塑性共重合体に10～40重量%、好ましくは15～35重量%の範囲となるように共重合させることが必要である。アクリレート型成分の含有量が10重量%未満のものでは十分に柔軟性のあるドライフィルムレジストが得られず、基材への密着性、基材表面の凹凸へのレジスト樹脂の埋まり込み性が不十分でレジストの耐めつき性が低下する。一方該第3の重合性物質の共重合量が40重量%を超えたものは逆にレジスト樹脂が柔らかすぎて得られるドライフィルムレジストをロールに巻いて保存する際にレジスト樹脂が支持フィルムの間から経時的ににじみ出るいわゆるコールドフロー現象の原因となる。

バインダー樹脂中に共重合する第4重合性物質は、アルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルアクリレートと相まつてバインダー用熱可塑性重合体に適度なガラス転移温度(T_g)

特定の単量体から成る重合体であることが必要であり、また重量平均分子量は40000～50000の範囲のものが望ましい。重量平均分子量が40000未満のものはドライフィルムレジストとした際にコールドフロー現象を起こしやすく、逆に重量平均分子量が50000を超えたものは未露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が不足し、その現像性が劣り現像時間が極めて長くなりすぎて解像度の低下および回路パターンの生産性の低下を引き起こす。

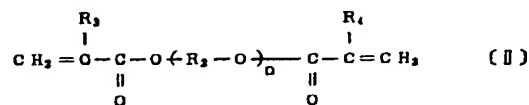
本発明において使用するバインダー用熱可塑性重合体は、光重合性樹脂組成物100重量部中に40～70重量部、好ましくは45～65重量部含有される。バインダー用熱可塑性重合体の含有量が40重量部未満の光重合性樹脂組成物は得られるドライフィルムレジストの感光層のフィルム形成性が損われ十分な膜強度が得られずコールドフローが発生しやすい。一方該熱可塑性重合体の含有量が70重量部を超えたものは光硬化膜がもろく、基材との密着力が損

を与えるために共重合されるものであり、炭素原子数1～8のアルキル基を有するアルキルメタクリレートおよび炭素原子数2～8のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキルメタクリレートである。これらの化合物の例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、100-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等が挙げられる。これらの化合物のうち最も好ましい化合物はメチルメタクリレートである。これらメタクリレート成分は、バインダー用熱可塑性共重合体中30～65重量%、好ましくは35～60重量%の範囲となるように共重合させることが必要である。

本発明の目的を達成するには、本発明において使用するバインダー用熱可塑性重合体は前記

われ、十分な耐薬品性、特に耐めつき性、耐エッチング性が得られない。

本発明の組成物を構成する1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する1種またはそれ以上の化合物よりなる架橋性単量体中には一般式〔Ⅱ〕



(式中R₃は炭素原子数3～6個のアルキレン基であり、R₂およびR₄はHまたはCH₃であり、nはn=5～9になるような正の整数である)で示される化合物を51～100重量%含有することが必須であり、好ましくは55～90重量%である。該化合物の含有量が51重量%未満の架橋性単量体を用いて得たドライフィルムレジストは、そのアルカリ水溶液による硬化レジストの剥離時間が増大すると共に剥離片が剥離液に極めて溶解しやすくなり、また剥離片を適当なサイズに制御することが困難になる。

式〔I〕中、 R_2 は炭素原子数3～6個のアルキレン基である。 R_2 が炭素原子数2以下の化合物たとえばポリエチレングリコールジアクリレート等を用いて作った架橋性樹脂組成物を硬化させた場合には、その架橋密度が上がり過ぎて剥離時間が長くなるだけでなく、この架橋性単量体の親水性が高くなってしまうため、硬化レジストの剥離片が非常に細くなり過ぎると共に剥離液に容易に溶解してしまうため好ましくない。一方 R_2 が炭素原子数7以上の化合物を用いて作った架橋性樹脂組成物は逆に硬化性が不十分となり耐薬品性、特に耐めつき性や耐エッチング性が低下するため好ましくない。

式〔I〕中、 n は $n=5\sim 9$ になるような正の整数である。 n が4以下なる化合物を用いて作った架橋性樹脂組成物を硬化させた場合にはその架橋密度が上がり過ぎて剥離時間が長くなるだけでなく、硬化レジストの剥離片が細くなり過ぎて剥離機のフィルターのメッシュを通り抜けやすくなり好ましくない。一方 n が10以

上のものを用いて作った架橋性樹脂組成物は逆に硬化性が不十分となり耐薬品性、特に耐めつき性や耐エッチング性が低下するだけでなく、剥離片が大きすぎて剥離機の搬送ローラーにからみつき好ましくない。

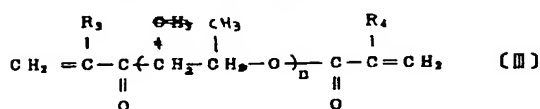
従つて本発明の目的とする良好な耐薬品性と優れた易剥離性、剥離片非溶解性および適当な剥離片サイズを同時に満足させる架橋性樹脂組成物を得るには、式〔I〕中、 R_2 は炭素原子数3～6個のアルキレン基であり、且つ n は5～9の範囲になければならない。

式〔I〕で示される化合物としては、ヘキサ-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート(ヘキサは〔I〕式において $n=6$ であることを、1,3-プロパンジオールは $R_2=-CH_2CH_2CH_2-$ であることを、また(メタ)アクリレートは、 $R_3, R_4=H$ 又は CH_3 であることを示す。以下の表現も同様である)、オクタ-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘ

キサプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、オクタプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナ-1,2-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、テトラ-1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサ-1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、オクタ-1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタ-1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ノナ-2,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタ-2-メチル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘプタ-2-メチル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、ノナ-2-メチル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘプタ-1,1-ジメチル-1,2-エタンジオールジ(メタ)アクリレート、オクタ-1,2-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ノナ-1,3-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサ-1,4-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘプタ-1,5

-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、オクタ-2,3-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘプタ-2,4-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、テトラ-2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサ-2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、オクタ-2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、オクタ-1,2-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサ-1,3-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ヘプタ-1,4-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタ-1,5-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、テトラ-1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ヘプタ-1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、オクタ-2,3-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ノナ-2,4-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ヘプタ-2,5-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレー

ト、ヘキサ-3,4-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。中でも好ましい化合物は R_2 の炭素数が3個の下記一般式(III)



(式中、 R_2 および R_4 はHまたは CH_3 であり、 n は $n=5\sim9$ になるような正の整数である)で示されるペンタプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘプタプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、オクタプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートであり、市販品としては例えばN E-エステル9 pG、N E-エステルAPO-400(いずれも新中村化学工業(株)等がある。さらに好ましい化合物は(III)式において $n=7$ であるヘプタプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートであり、市販品としては例えばN E-エス

(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリス(ポリエトキシ(メタ)アクリレート)、トリメチロールプロパントリス(ポリプロピレンオキシ(メタ)アクリレート)、イソシアヌル酸トリエチロールジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸トリエチロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、式(II)で $n=1\sim4$ の化合物、式(II)で n が10以上の化合物等の多価アルコールの(メタ)アクリレート、 α -ブトキシメチルアクリルアミド、1,6-ブトキシ

メチルAPO-400(新中村化学工業(株)等がある。これらは単独で用いてもよいが、2種以上を混合して使用してもよい。

式(II)で示される架橋性単量体以外に使用できる架橋性単量体としては1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物であればよく、その例としてはフェノキシジエトキシ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシポリプロピレンオキシフェニル]プロパン、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ

メチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体、エポキシ(メタ)アクリレート類およびウレタン(メタ)アクリレート類などが挙げられこれらは1種あるいは混合して使用することができるし、使用しなくてもよい。

本発明の光重合性樹脂組成物に本発明の目的である硬化レジストの優れた易剥離性と適当な剥離片サイズ、および剥離片のアルカリ溶液への非溶解性を付与するためには、前記特定のバインダー用熱可塑性重合体40~70重量部に対し、式(II)で示される架橋性単量体を特定量配合した架橋性単量体を25~50重量部併用することが必要不可欠であつて、本発明の範囲外の組成物では本発明の目的である優れた易剥離性と適当な剥離片サイズおよび剥離片非溶解性を同時に達成し得たドライフィルムレジストとすることはできない。本発明で使用する熱可塑性重合体は前記したように特定量のカルボン酸型単量体を共重合成分として使用することによりアルカリ水溶液によるレジストの現像およ

び剥離を可能にするが、特に式(Ⅱ)で示される架橋性単量体をこれらの熱可塑性重合体に特定量以上配合することによつて、従来技術からは予期せぬほど優れた易剥離性、適当な剥離片サイズおよび剥離片非溶解性を発現し得たドライフィルムレジストとすることができたのである。その詳細な機構は十分には解明できていないが、式(Ⅱ)で示される架橋性単量体を使用することによつて光重合性樹脂組成物が適度に硬化すると共に、架橋性単量体(Ⅱ)の適度な親水性のために硬化レジストがアルカリ水溶液によつて膨潤する際の膨潤圧不均一性が大きくなるため易剥離性が向上し、且つ硬化レジストが適度な大きさに割れながら剥離したものと予想される。またこの架橋性単量体(Ⅱ)の分子構造が反面適度に疎水性であるためにアルカリ水溶液への溶解性が低下し剥離片が非溶解化したものと考えられる。

本発明において使用するエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体は、本発明の架橋性樹脂

100重量部中に0.1~10重量部含有される。0.1重量部未満の場合には得られる架橋性樹脂組成物が十分に光硬化せず、一方10重量部を越える場合には熱的に不安定になる。また本発明の架橋性樹脂組成物を電子線で硬化させる場合には、光重合開始剤は含まれていなくてもよい。

本発明の架橋性樹脂組成物には、耐めつき性をより一層向上させるためにテトラゾールまたはその誘導体を含むことが好ましい。テトラゾールあるいはその誘導体は少量の添加で金属面への密着性を向上させることができ、その例としては1-フェニルテトラゾール、5-フェニルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、5-アミノ-1-メチルテトラゾール、5-アミノ-2-フェニルテトラゾール、5-メルカプト-1-フェニルテトラゾール、5-メルカプト-1-メチルテトラゾール等が挙げられ、これらは1種以上を併用できる。上記テトラゾール類以外の化合物たとえばベンゾトリア

組成物100重量部中に25~50重量部、好ましくは30~45重量部含有される。該架橋性単量体の含有量が25重量部未満のものは該光重合性組成物が光によつて十分に硬化せず、耐薬品性、特に耐めつき性、耐エッチング性が低下し、一方該架橋性単量体の含有量が50重量部を超えて多いものをドライフィルムレジストとした場合は、コールドフローが発生しやすくなり、また光硬化物のアルカリ水溶液による易剥離性が低下する。

本発明の架橋性樹脂組成物を光重合させるに際して用いる光重合開始剤は、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、 π -ナフチルアントラキノ、2-エチルアントラキノ、チオキサントニン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルケタール類等公知のものを用いることができ、これらは1種以上を併用できる。

本発明において使用する光重合開始剤は、紫外線で硬化させる場合には、架橋性樹脂組成物

ゾール、ベンズイミダゾール等は耐めつき性を向上させるには多量に使用しなければ優れた効果が得られにくく、一方多量に使用すると本発明の架橋性樹脂組成物の感度を低下させるだけでなく、現像後あるいは剥離後も銅表面にこれらの化合物が残留してめつきの付着を悪くしたり、エッチングを遅らせたりするため好ましくない。テトラゾールあるいはその誘導体の使用量は、バインダー用熱可塑性重合体、架橋性単量体および光重合開始剤の合計100重量部に対し0.05~5重量部の範囲であることが好ましい。0.05重量部未満では耐めつき性の向上が明確には認められず、一方5重量部を越えると架橋性樹脂組成物への溶解に長時間を要し、また架橋性樹脂組成物の感度も低下する。

本発明の架橋性樹脂組成物は必要に応じて熱重合禁止剤、染料、可塑剤および充填剤のような成分を添加することもできる。

本発明の架橋性樹脂組成物は希釈剤の不存在下でもそのまま対象とする基材上に成膜するこ

とができるが、沸点のあまり高くない溶剤、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジクロロメタン、クロロホルム、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の1種またはそれ以上に溶解、混合して使用した方が成膜は容易である。これら溶剤の使用量は架橋性樹脂組成物100重量部に対して200重量部以下、好ましくは50～150重量部である。

また、本発明の架橋性樹脂組成物を用いてドライフィルムレジストを形成させるには、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、ロールドクターコーター、コンマコーター、リバースロールコーター、トランスフアロールコーター、グラビアコーター、キスロールコーター、カーテンコーター等を用いて塗布することができるが、組成物に溶剤を使用する場合には溶剤を飛散させる必要がある。支持体としてはポリエステル等のプラスチックフィルムが主に用いられる。乾燥機としては可燃性有機溶剤

を使用する場合には安全性の点から蒸気による空気加熱式の熱源を備えたものを用い乾燥機内の熱風を向流接触せしめる方式およびノズルより支持体に吹きつける方式等が用いられる。乾燥機の形状は、アーチ式、フラット式等目的に合わせて選択して用いられる。

乾燥後のドライフィルムレジストには必要ならばポリエチレンやポリプロピレンのような保護フィルムをラミネートして用いてもよい。

以上のようにして製造したドライフィルムレジストは易剥離性、剥離片サイズおよび剥離片非溶解性が極めて良好で、エッチング用およびめつき用レジストとして作業性、工程通過性能に優れ、高解像度パターンが得られる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

合成例

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えた1000mlの4つ口フラスコに、

窒素雰囲気下でイソプロピルアルコール100g、メチルエチルケトン100gおよび表-1に示した組成の単量体200gを入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。次いでアゾビスイソブチロニトリル10gを10gのイソプロピルアルコールに溶解して添加し、4時間重合した。次いで10gのアゾビスイソブチロニトリルを10gのイソプロピルアルコールに溶解し、これを30分置きに5回に分けて添加した後、フラスコ内温を溶剤の沸点まで上昇させてその温度で2時間重合させた。重合終了後イソプロピルアルコール100gを添加して重合反応物をフラスコより取り出し、バインダー樹脂溶液を調製し表-1に示したバインダー樹脂溶液A～Fを得た。なお、各組成における単量体混合物の重合率はいずれも99.5%以上であつた。またバインダー樹脂溶液中の固型分量はいずれも38.7重量%であつた。

実施例1～11、比較例1～14

合成例で得たバインダー樹脂溶液A～Fを用

いて表-2の組成を有する光重合性樹脂組成物を調合した。

この調合した組成物をプロペラ型ミキサーで攪拌し、ブレードコータにより厚さ25μm、幅360mmのポリエステルフィルム上に塗工幅340mmに塗布した。次いで幅400mm、高さ100mm、長さ8mの乾燥機中を向流にして熱風を送り込み、乾燥塗工厚さを50μmとした。この時の塗工速度は5m/分、熱風温度を90℃とした。次いでその乾燥塗膜上に、厚さ35μmのポリエチレン製保護フィルムをラミネートして、その後120mの長さにロールに巻き取つた。このロールを23℃の恒温室に横向きにして5日間放置し、ロール端面からのコールドフローの状態を目視で観察し、その結果を表-3に示した。

得られたドライフィルムレジストは、保護フィルムを剥離しながら塗布膜面を銅張積層板に熱ラミネートし、銅張積層板の温度が室温に戻つた後、ポリエステルフィルム面にフォトソ-

ルを密着して超高圧水銀灯で露光した。超高圧水銀灯はウシオ電機 U 8 H - 1 0 2 D を用い、 100 mJ/cm^2 照射した。この際の露光強度はウシオ電機紫外線強度計 U I T - 1 0 0 に受光器 U V D - 3 6 5 P を取りつけて測定し、 5 mW/cm^2 とした。露光後 20 分放置して支持フィルムを剥離して、1%炭酸ナトリウム水溶液で現像した。現像は液温 30°C 、スプレー圧 1.4 kg/cm^2 とし、スプレーと基板の距離を 10 cm とし行なつた。次いで中性脱脂剤に室温で約 1 分間浸漬し脱脂した後、オーバーフロータンクでスプレー水洗を約 1 分間行ない、その後 20%の過硫酸アンモニウム水溶液中に 1 分間浸漬した後、再びスプレー水洗を約 1 分間行なつた。その後 10%の硫酸に 1 分間浸漬し、再びスプレー水洗を 1 分間行なつた。次いで 10%硫酸に 1 分間浸漬した後、硫酸銅めつき液に浸漬し、 2.3 A/dm^2 で 75 分間銅めつきを行なつた。この時の液温は 22°C であつた。めつき終了後、直ちに水洗し、15%過酸化水素酸水溶液に 1

分間浸漬した後、ハイスロー半田めつき液に浸漬し、 1.8 A/dm^2 で 18 分間半田めつきを行なつた。この時の液温は 22°C であつた。めつき終了後、水洗を行ない、その後乾燥した。各ドライフィルムレジストの耐めつき性を表-3に示した。なお、銅めつき液および半田めつき液の組成は次の通りである。

(銅めつき液)

硫酸銅	75 g / L
98%硫酸	190 g / L
36%塩酸	0.12 ml / L
光沢剤	5 ml / L

(半田めつき液)

錫	15 g / L
鉛	10 g / L
遊離硼化水素酸	400 g / L
遊離硝酸	21.6 g / L
ペプトン	5.2 g / L

半田めつき後のサンプルを用いて、 45°C の 3%水酸化ナトリウム水溶液でレジストを剥離

した。剥離はサンプルとスプレーノズルとの距離を 10 cm とし、スプレー圧 1.0 kg/cm^2 で行なつた。この時のレジストの剥離に要した時間と剥離片のサイズを測定し、その結果も表-3に示した。

剥離評価後の剥離片を回収し、3%水酸化ナトリウム水溶液を入れたビーカー中に入れ密封した後、恒温水槽を用いて 45°C に 24 時間保ち、剥離片が溶解したかどうかを目視で観察した。その結果も表-3に示した。

表 - 1

バインダー樹脂	重合単量体組成 (重量比)
A	メタクリル酸/スチレン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート = 20/10/25/45
B	= 15/10/30/47
O	= 20/5/45/30
D	= 20/15/8/57
E	= 20/30/15/35
F	メタクリル酸/スチレン/ロ-ブチルアクリレート/メチルメタクリレート = 25/15/20/40

表 - 2

	実 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	# 7	# 8	# 9	# 10	# 11	比 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	# 7	# 8	# 9	# 10	# 11	# 12	# 13	# 14
バインダー樹脂溶液 A	150		120	145	150	150	150	150	150	150	150					100	185	185	150	150	150	150	150	150	150
B												150													
C													150												
D														150											
E															150										
F	150																								
ヘプタブレンポリマーリット *1	25	25	36	21	35	25				25	25	25	25	25	25	38	14	14							5
ヘプタブレンポリマーリット							25																		
ヘキサ(1,3-ブテンジオール)リット								25																	
ヘキサ(2,2-ジメチル-1,3-ブテンジオール)リット									25																
ノナステレンポリマーリット *2																		25							
トリブレンポリマーリット *3																					25				
テトラブレンポリマーリット																						25			
ウンデブレンポリマーリット																							25		
ヘキサ(2-エチル-1,3-ヘキサンジオール)リット																								25	
トリメタロールポリブタジオリット						10														25					
テトラステレンポリマーリット	10	10	10	8			10	10	10	10	10	10	10	10	10	16	6	6	10	10	10	10	10	10	30
ペンゾアエノン	6	6	6.6	6.1	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6.3	5.4	5.4	6	6	6	6	6	6	6
ヒラズネトン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
5-フェニルチオラゾール											0.5							10							
5-アミノチオラゾール											0.5														
メチレンブルー	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

実：実施例 比：比較例

(注) バインダー樹脂溶液の固型分量はいずれも

3 & 7 重量部、従つてバインダー樹脂溶液
100重量部、120重量部、150重量
部、145重量部および185重量部中の
固型分量は、それぞれ3 & 7 重量部、4.4
重量部、5 & 0 重量部、6.3 重量部およ
び7.1 重量部

* 1. 商品名 N K エステル A P G - 4 0 0 (新
中村化学工業製)

* 2. 商品名 N K エステル A - 4 0 0 (新中村
化学工業製)

* 3. 商品名 N K エステル A P G - 2 0 0 (新
中村化学工業製)

表 - 3

	コールド フロー	(注1) 耐めつ き性	剥離 時間 (秒)	(注2) 剥離片 の大きさ	剥離片 溶解性 (24時間 後)	その他
実施例 1	無し	○	60	中	不溶	
2	無し	○	60	中	不溶	
3	無し	○	70	中	不溶	
4	無し	○	55	中	不溶	
5	無し	○	55	中	不溶	
6	無し	○	60	中	不溶	
7	無し	○	65	中	不溶	
8	無し	○	60	中	不溶	
9	無し	○	65	中	不溶	
10	無し	○	60	中	不溶	
11	無し	○	60	中	不溶	

表 - 3 (続 き)

	コードフロー	(注1) 耐めつき性	剥離時間 (秒)	(注2) 剥離片の大きさ	剥離片溶解性 (24時間後)	その他
比較例1	無し	△	105	中	不溶	現象時間が極めて長い
2	全面にコードフロー有り	○	60	中	不溶	
3	無し	△	75	中	不溶	
4	無し	○	110	中	不溶	現象時間が長い
5	全面にコードフロー有り	○	200	中	不溶	
6	無し	×	50	中	半溶	
7	無し	△	55	中	半溶	
8	無し	△～○	140	小	溶解	
9	無し	○	130	小	溶解	
10	無し	○	100	小	不溶	
11	無し	○	90	小	不溶	
12	無し	△	80	大	不溶	
13	無し	△	80	中	不溶	
14	無し	△	90	小	溶解	

(注1) 耐めつき性

- : 非常に良好
 ○ : 良好
 △～○ : めつきもぐりわずかに有り
 △ : めつきもぐり多い
 ×～△ : パターン間のめつきブリッジ有り
 × : パターン間のめつきブリッジ多い

(注2) 剥離片の大きさ

- 大 : > 45 mm 角
 中 : 3～40 mm 角
 小 : < 2 mm 角

〔発明の効果〕

以上詳述したように、本発明の架橋性樹脂組成物をドライフィルムに用いることにより、剥離時間が短かく、剥離片が適当なサイズになり、かつ剥離片が剥離液に容易に溶解しないという特徴を発現することが可能となり、その結果、アルカリによる銅表面の変色や半田剥離機搬送ローラーへの剥離片のからみつきや剥離液の急速な劣化、あるいは剥離機のフィルターが目詰

まりといつたトラブルが解消され、かつ高生産であることから、その工業的価値は極めて大である。

手続補正書

平成2年1月9日

特許庁長官 吉田 文毅 殿

1. 事件の表示

特願平1-263511号

2. 発明の名称

架橋硬化型樹脂組成物

3. 特許出願人

東京都中央区京橋二丁目3番19号
 (603) 三菱レイヨン株式会社
 取締役社長 永井 彌太郎

5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

特許出願人 三菱レイヨン株式会社



- (1) 明細書第20頁第19及び第20行の「テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、」を削除する。
- (2) 明細書第21頁第4及び第5行の「テトラ-1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、」を削除する。
- (3) 明細書第22頁第4～第6行の「テトラ-2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、」を削除する。
- (4) 明細書第22頁第14及び第15行の「テトラ-1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、」を削除する。